N° 420

DES

SELS D'AMMONIUM

A ACIDES MINÉRAUX

EMPLOYÉS EN PHARMACIE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Le 2 Août 1887

PAR

PAUL AUGIS

EX-INTERNE DES HOPITAUX DE TOURS

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE TOURS

INTERNE DES HOPITAUX DE MONTPELLIER

Pour obtenir le Grade de Pharmacien de 1re Classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE Gve FIRMIN

3 — PLACE DE LA MAIRIE — 3

M DCCC LXXXVII

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

PROFESSEURS

MM.	J.-E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR	*Chimie générale.*
	J.-E. PLANCHON ✻✻✻ (I.P.✿).	*Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*
	F. JEANJEAN (I. P. ✿).	*Chimie analytique et Toxicologie.*
	L. SOUBEIRAN ✻✻✻✻.	*Pharmacie.*
	A. IMBERT (A. ✿).	*Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES & AUXILIAIRES

MM.	MASSOL, chargé du cours	*Minéralogie et Hydrologie.*
	COURCHET, chargé du cours. . .	*Matière médicale.*
	GAY, Agrégé	*Pharmacie Galénique.*
	MALOSSE, Agrégé	*Chimie minérale.*

AGRÉGÉS

MM. T. MALOSSE ✻ (A. ✿).
G. MASSOL.
L. COURCHET.
F. GAY.

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✿).
Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (A. ✿).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MES SŒURS

A MES MAITRES

P. AUGIS.

A MES MEILLEURS AMIS

HENRI GROGNARD & GEORGES CHEVREL

A MES CAMARADES D'INTERNAT

DE TOURS ET DE MONTPELLIER

A MES AMIS

P. AUGIS.

PREFACE

L'importance croissante des sels ammoniacaux employés en pharmacie, m'a poussé à réunir en un opuscule l'histoire des plus importants de ces sels.

J'aurais voulu m'étendre à la totalité des produits ammoniacaux, quand des raisons indépendantes de ma volonté m'ont forcé à restreindre mon modeste travail en n'y embrassant que les sels d'ammoniac à acides minéraux.

Qu'il me soit permis, en me recommandant à l'indulgence de mes Maîtres, de les remercier de leur continuelle bienveillance à mon égard.

Je ne saurais avoir assez de reconnaissance pour MM. Massol et Astre, dont les conseils m'ont été si précieux.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553210_0139

DES SELS D'AMMONIUM

A ACIDES MINÉRAUX

EMPLOYÉS EN PHARMACIE

CHAPITRE PREMIER

AMMONIUM $AzH^4 = 18$.

Ce *radical*, hypothétique, n'a pu encore être isolé ; on se base pour croire à son existence :

1° Sur la formation de l'amalgame d'ammonium ;

2° Sur la composition des sels ammoniacaux et leur isomorphisme avec les sels de sodium et de potassium ;

3° Sur l'existence de plusieurs hydrates d'ammonium quaternaires.

I. — C'est Ampère, qui le premier eut l'idée de ce nouveau corps. Berzelius chercha vainement à l'isoler ; il en établit la théorie en ces termes :

« Le métal qui va être décrit n'est point, dit-il, un corps simple ; c'est au contraire un corps composé, mais il possède

à un haut degré les propriétés des métaux alcalins dont il se rapproche sous tous les rapports ; les sels qu'il produit prennent la même forme que ceux du potassium, ou sont, comme on dit, isomorphes avec lui. »

Pensant que la composition de l'ammoniac était analogue à celle des alcalis fixes, Berzélius et de Pontin répétèrent les expériences qui avaient permis à Davy de dédoubler en leurs éléments, la potasse et la soude.

Ils mirent un peu de mercure dans une capsule ; un fil de platine relié avec le pôle négatif d'une forte pile plongeait dans le liquide ; après avoir versé sur le mercure de l'ammoniaque caustique, et établi la communication de ce dernier liquide avec le pôle positif de la pile, au moyen d'un autre fil de platine, ils virent des bulles s'échapper du mercure et celui-ci se gonfler en prenant une consistance butyreuse.

Ce phénomène devait s'expliquer de la même manière que la décomposition des alcalis fixes qui a lieu en pareille circonstance ; Berzélius admit donc qu'un corps métallique s'était allié au mercure.

Si dans une cavité creusée dans un morceau de sel ammoniac, et légèrement humectée avec un peu d'eau, on place un globule de mercure communiquant par un fil de platine avec le pôle positif de la pile, pendant qu'un autre fil semblable, provenant du pôle opposé, plonge dans le sel humide, en approchant ce dernier du mercure, autant que possible, sans cependant le mettre en contact avec lui, on ne tarde pas à voir le globule de mercure se gonfler et sortir de la cavité.

Plus simplement et sans employer de courant électrique, pour produire ce même amalgame, il suffit d'introduire dans un tube à essai, deux centimètres cubes d'amalgame de sodium contenant 2 p. cent. de métal alcalin, et d'y verser ensuite trois centimètres cubes d'une solution aqueuse et suturée de sel ammoniac. On bouche avec le doigt et on

agite fortement, les deux liquides mis en contact réagissent et l'amalgame vient presque immédiatement sortir par l'orifice du tube.

Ce corps occupe un volume environ six fois plus grand que l'amalgame de sodium qui l'a produit ; sa couleur varie suivant le plus ou moins de concentration, entre le gris plomb et le brillant de l'argent. Lorsqu'on abaisse sa température jusqu'au point de congélation, il cristallise en cubes. Au contact de l'air il ne tarde pas à se décomposer en dégageant de l'hydrogène et de l'ammoniaque. Au contact de l'eau la décompostion est plus rapide encore, car l'ammoniaque se dissout aussitôt et l'hydrogène seul se dégage.

II. — Si l'on examine l'action des acides sur le gaz ammoniac on remarque que les hydracides s'unissent avec lui purement et simplement sans élimination d'eau, comme cela a lieu pour la potasse et la soude.

$$AzH^3 + HCl = AzH^3, HCl$$

L'union de deux molécules d'ammoniac avec l'acide sulfurique bibasique donne lieu à un composé analogue.

$$2\,AzH^3 + SO^4H^2 = (AzH^3), {}^2SO^4H^2$$

Malgré l'isomorphisme du chlorure et du sulfate d'ammonium avec les sels correspondants de potassium, les formules qui les représentent semblent à première vue complètement différentes.

Cette anomalie disparaît dès qu'on admet l'existence du groupement monoatomique AzH^4 qui s'unit directement aux acides, comme l'ont fait le potassium et le sodium :

$$AzH^3 + HCl = Cl.\,AzH^4$$
$$2\,AzH^3 + SO^4H^2 = SO^4(AzH^4)^2$$

Les considérations atomiques confirment l'existence de ce radical AzH^4. L'azote qui agit tantôt comme triatomique et tantôt comme pentatomique, a deux atomicités libres dans AzH^3.

Ces deux atomicités entrent en jeu dans les sels ammoniacaux :

$$Az\begin{cases}H\\H\\H\\H\\Cl\end{cases} \qquad Az\,O^3—Az\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}$$

On peut aussi admettre que deux radicaux monoatomiques AzH^4 s'unissent ensemble et que le produit $(AzH^4)^2$ devienne isolable.

Les analogies des sels ammoniacaux avec les sels de potassium se poursnivent jusque dans les sels doubles qu'ils forment avec d'autres corps. C'est ainsi que le sulfate d'ammonium forme avec le sulfate d'alumine un alun ammoniacal, isomorphe de l'alun de potassium et présentant les mêmes caractères physiques et chimiques.

De pareilles analogies ne peuvent exister qu'entre des corps de même constitution chimique.

Enfin, non seulement les sels ammoniacaux cristallisent dans les mêmes systèmes que les sels de potassium, mais encore ils peuvent cristalliser ensemble.

III. — On désigne sous le nom d'ammoniaques composées, des corps résultant du remplacement dans le gaz ammoniac de un ou plusieurs atomes d'hydrogène, par un ou plusieurs radicaux organiques :

Prenons, par exemple, le radical alcoolique monoatomique

$C^2 H^5 I$, l'éthyle. Substituons trois radicaux semblables aux trois hydrogène de l'ammoniac.

Nous avons formé la triethylamine $Az (C^2 H^5)^3$

En chauffant ce corps avec de l'iodure d'éthyle $C^2 H^5 I$, nous obtenons l'iodure de tétréthylammonium $Az (C^2 H^5)^4 I$ qui, soumis à l'hydratation, nous donnera l'hydrate d'ammonium tétra-éthylé $Az (C^2 H^5)^4$. O H parfaitement isolable et présentant beaucoup d'analogie avec la potasse.

L'existence de cet hydrate est l'un des faits les plus importants sur lesquels s'appuie la théorie de l'ammonium.

Gaz ammoniac. AzH^3

Le gaz ammoniac tire son nom du sel ammoniac (chlorure d'ammonium) dont on se sert le plus souvent pour l'obtenir et que l'on tirait autrefois de la Lybie et surtout de la province appelée Ammonie. On l'appelle souvent ammoniaque, mot qui devrait être réservé pour désigner la dissolution du gaz dans l'eau.

Le gaz ammoniac fut découvert en 1612 par Kunckel ; en 1785, Priestley l'obtint à l'état de pureté ; mais ce fut seulement Berthollet qui en donna la composition chimique.

État naturel. — Préparation. — L'ammoniac se trouve abondamment dans la nature, souvent isolé, mais plus ordinairement combiné avec différents acides ; dans le voisinage des volcans on rencontre fréquemment, dans certaines crevasses, des couches épaisses de chlorhydrate et de carbonate d'ammoniaque ; dans une grotte peu profonde à Pozzuolo, la couche inférieure de l'atmosphère contient beaucoup de carbonate.

M. Pellet a démontré la présence de l'ammoniaque dans les végétaux, le chenopodium vulvaria en contient, la betterave en renferme environ 0 gr. 015 pour 100 gr. Dans le blé on a trouvé 0,16 centigr. d'ammoniaque pour 100 gr. de matière normale. De la chair musculaire, M. Pellet a retiré 0,15 d'ammoniaque pour 100 gr. de viande de bœuf.

L'azote et l'hydrogène soumis à des effluves électriques s'unissent pour former de l'ammoniac; il en est de même de certaines réactions chimiques : ainsi quand le fer se rouille à l'air humide, il s'en dégage; on admit longtemps que l'hydrogène de l'eau et l'azote de l'air se combinaient directement. M. Cloez a démontré que dans ce cas la production d'ammoniac est due à la réduction de l'acide azotique de l'air.

La décomposition des matières organiques végétales ou animales peut être regardée comme la source la plus abondante de l'ammoniaque ; ces subtances, dès qu'elles sont soustraites à la vie, se putréfient ; leur azote se combine à l'hydrogène pour former de l'ammoniaque qui se dégage dans l'atmosphère, tantôt libre, tantôt combinée avec les acides carbonique ou sulfhydrique.

Ces mêmes matières soumises à l'action de la chaleur dans des vases fermés, ou même simplement brûlées comme moyens de chauffage produisent encore de l'ammoniaque.

On comprend donc facilement la présence de ce gaz dans l'atmosphère qui en contient jusqu'à 0 millig. 03 par mètre cube.

M. Truchot a constaté que la quantité d'ammoniac va en augmentant à mesure qu'on s'élève dans l'air, et que l'hiver elle est plus considérable que l'été; ces quantités sont, du reste, très variables d'un jour à l'autre.

Partant du principe démontré par M. Chancel, que si l'on

distille de l'eau renfermant une très faible proportion d'ammoniaque, l'alcali se trouve en totalité dans les premiers produits de la distillation. Boussingault a trouvé :

Dans les eaux pluviales.	0	millig.	72
— de rivière.	0	—	18
— de source.	0	—	9

par litre d'eau analysée.

Il importe beaucoup dans ce cas, M. Watson l'a démontré, de ne pas séparer, par filtration, les matières tenues en suspension dans l'eau, car elles gardent une certaine quantité de l'ammoniaque qui s'y trouve contenue.

On prépare le gaz ammoniac dans les laboratoires en décomposant au moyen de la chaux, un sel d'ammonium, ordinairement le chlorure, qui est fourni en grande quantité dans l'industrie. Dans une cornue de grès ou de verre peu fusible, d'une capacité de 300 centimètres cubes et munie d'un tube à dégagement, on introduit rapidement un mélange formé de 50 grammes de chlorure d'ammonium et de 120 grammes de chaux vive ; on achève de remplir la cornue avec de la chaux vive grossièrement concassée et l'on chauffe doucement.

Le gaz ammoniac se dégage, traverse la chaux vive où il se dessèche, on le recueille sur la cuve à mercure.

$$2\,AzH^4Cl + CaO = CaCl^2 + H^2O + 2\,AzH^3.$$

On peut aussi pour l'obtention du gaz ammoniac se servir de sa dissolution commerciale.

Ce liquide placé dans un ballon avec quelques fragments de chaux destinés à retenir l'acide carbonique qu'il pourrait contenir est chauffé à 70°. La solubilité du gaz ammoniac diminuant à mesure que la température augmente, il se dégage complètement.

Dans l'industrie on emploie le plus souvent à la production de l'ammoniac le sulfate ou le chlorure d'ammonium ; mais ces dernières années on est parvenu à combiner directement l'hydrogène avec l'azote de l'atmosphère ; voici le procédé employé à Paris par M. Brin :

L'air passe d'abord dans une cornue contenant de la baryte caustique chauffée à 600°, il se dépouille en grande partie de son oxygène en formant du bioxyde de baryum. L'azote presque pur, sortant du premier récipient, arrive dans une cornue chargée de coke de baryte et chauffée à 800° ; l'oxyde de baryum est presque entièrement transformé en cyanure.

En dirigeant ensuite dans la cornue refroidie à 100° un courant de vapeur d'eau, le cyanure se détruit avec formation de gaz carbonique, d'ammoniac et de baryte caustique.

Le coke de baryte est préparé par la calcination d'un mélange à poids égaux de carbonate de baryte et de poussière de charbon ; le tout est aggloméré à l'aide du goudron et façonné en briquettes.

Composition. — La composition du gaz ammoniac correspond à la combinaison de un volume d'azote avec trois volumes d'hydrogène.

L'analyse peut en être faite très facilement : dans un eudiomètre d'Hoffmann on introduit une dizaine de centimètres cubes d'ammoniac, on mesure exactement le volume en rétablissant l'égalité des niveaux du mercure dans les deux branches, puis au moyen de fils de platine soudés à la partie supérieure de l'appareil et de conducteurs convenablement placés, on fait passer dans le gaz, pendant un certain temps, une série d'étincelles produites par une bobine d'induction, le gaz est décomposé, son volume augmente peu à peu ; lorsque la décomposition est complète, en rétablissant le niveau du mercure, on constate que le volume du gaz a doublé. Dans la formation

de l'ammoniac, il y a donc condensation de moitié. On fait alors pénétrer dans l'eudiomètre de l'oxygène en quantité à peu près égale au volume de l'ammoniac employé, et l'on fait passer l'étincelle électrique. Une explosion se produit, l'hydrogène mis en liberté par la décomposition de l'ammoniac se combine à la moitié de son volume d'oxygène pour former de l'eau ; les deux tiers du volume gazeux disparu représentent l'hydrogène.

Quant à l'azote, son volume est celui du résidu final diminué de l'oxygène inutilisé ; il est du reste très facile de déterminer le volume de l'azote en transportant le résidu gazeux dans une cloche graduée, sur la cuve à mercure et en absorbant l'oxygène au moyen du pyrogallate de soude.

On trouve ainsi que deux volumes de gaz ammoniac fournissent par décomposition quatre volumes d'un mélange gazeux formés de un volume d'azote et de trois volumes d'hydrogène.

La synthèse du gaz ammoniac a été obtenue en soumettant à l'influence d'effluves électriques un mélange en proportions convenables d'azote et d'hydrogène.

Cette méthode est devenue entre les mains de M. Geissenberger de Bruxelles un nouveau mode de production industrielle de l'ammoniaque.

Propriétés. — Le gaz ammoniac est incolore, d'une odeur vive et piquante provoquant les larmes, il a une saveur acre.

Sa densité à 0° et à $0^{m}76$ de pression est de 0,589, son pouvoir réfringent est de 1,309 celui de l'air étant 1.

Il se liquéfie à — 40° sous la pression ordinaire et à — 10° sous une pression de 6 atmosphères ; on est même parvenu, en abaissant la température à — 75°, à le solidifier complètement.

Faraday a utilisé pour liquéfier le gaz ammoniac, la propriété que possède le chlorure d'argent d'en dissoudre une quantité considérable :

On place du chlorure d'argent bien sec au fond d'un tube fermé et on le sature de gaz ammoniac en tenant le tube très froid. On recourbe ce tube à la lampe, puis on le ferme. Pour obtenir l'ammoniac liquide il suffit de chauffer légèrement la branche où se trouve le chlorure en refroidissant l'autre, il se condense dans celle-ci un liquide limpide et incolore.

Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau qui en dissout 1147 fois son volume à 0° ; à 15° elle n'en dissout plus que 783 fois son volume. (Roscoë.)

Le charbon en absorbe aussi 90 fois son volume sous la pression ordinaire.

L'ammoniac est décomposé par la chaleur, on s'en assure en le faisant passer dans un tube de porcelaine rempli de fragments de la même substance et chauffé au rouge vif ; nous avons vu qu'il était dédoublé en ses éléments par une longue série d'étincelles électriques.

Au contact de l'air, le gaz ammoniac ne brûle pas, mais si on le fait arriver par un tube de fin calibre dans un flacon rempli d'oxygène il est possible de l'enflammer. Mélangé avec l'oxygène dans la proportion de 4 vol. d'AzH^3 pour 3 vol. d'oxygène, il détonne violemment sous l'influence d'un corps enflammé ou de l'étincelle électrique.

Avec le chlore il peut se former deux produits :

Ou bien l'hydrogène se combine avec le chlore pour former de l'acide chlorhydrique et dégage de l'azote ;

Ou bien trois atomes de chlore remplaçant les trois atomes d'hydrogène il se forme du chlorure d'azote, $AzCl^3$ liquide très explosif et fort dangereux à manier.

L'iode et le brome donnent naissance à des produits analogues mais solides.

Avec les métaux, le gaz ammoniac donne tantôt une amidure comme avec le potassium AzK^3 ; tantôt avec le fer ou le cuivre, par exemple, il est décomposé, l'azote dans ce cas s'est probablement combiné avec le métal pour former des azotures que la chaleur a détruits.

Avec les acides il forme comme nous l'avons vu des sels en tout comparables aux sels de sodium et de potassium.

Le gaz ammoniac n'est pas respirable, il exerce même une violente action toxique comme l'a démontré, M. Louis Orfila. Ce savant ayant plongé un chien dans une atmosphère composée de 9 parties d'air et d'une partie de gaz ammoniac, a vu l'animal au bout de 5 minutes en proie à des convulsions tétaniques ; retiré aussitôt il expira un quart d'heure après.

Les émanations provenant des fosses d'aisance doivent leurs effets fâcheux en partie à l'ammoniac qu'elles renferment, outre la gêne dans la respiration, il amène fréquemment, chez les vidangeurs, une violente ophtalmie appelée vulgairement *la mitte*.

Pharmacologie. — Le gaz ammoniac rend peu de services à l'art médical ; il peut cependant être utile pour combattre la syncope, les vertiges et l'asphyxie produite par l'acide carbonique.

AMMONIAQUE LIQUIDE

Plus souvent que l'ammoniac à l'état gageux, on emploie sa solution dans l'eau, obtenue facilement par la méthode suivante :

On fait arriver le gaz préparé comme il vient d'être dit, dans une série de flacons dont l'ensemble constitue l'appareil de Woolf; d'abord flacon laveur contenant un lait de chaux

destiné à débarrasser l'ammoniac de l'acide carbonique qui peut le souiller, puis deux flacons à moitié pleins d'eau distillée ; il y a encore quelques précautions à prendre :

1° Ne pas trop remplir les flacons où le gaz doit se dissoudre, car le liquide augmente beaucoup de volume par la saturation ;

2° Faire plonger les tubes adducteurs jusqu'au fond des flacons, la densité de la solution étant inférieure à celle de l'eau, les parties saturées tendront toujours à monter à la surface ;

3° Placer les condenseurs dans l'eau froide, afin d'augmenter le coefficient de solubilité du gaz.

Si l'on a opéré à la température de 0°, le volume du liquide s'est élevé dans la proportion de 100 à 203, sa densité est descendue à 0,866. Le poids de l'ammoniac gazeux atteint donc 47,55 p. 100 de celui de sa solution aqueuse saturée. A la température de 10° la densité de cette solution est encore de 0,87.

Pour les besoins de l'industrie on emploie surtout l'ammoniaque impure provenant de l'épuration du gaz d'éclairage, mais en pharmacie il est important de vérifier avant de s'en servir la pureté du produit : pour découvrir les matières goudronneuses qui souillent habituellement l'ammoniaque du commerce, on verse dans une éprouvette une petite portion du liquide à essayer, puis on y ajoute de l'acide nitrique incolore légèrement étendu d'eau (4 vol. d'AzO^3H pour 1 vol. d'H^2O).

En présence des matières suspectes, le liquide se colore instantanément en rouge brun, et si l'on ajoute un excès d'ammoniaque, la couleur devient brune et se maintient d'une manière permanente.

Cette réaction est due, d'après Kupferschlœger, à la présence de l'aniline et de la toluidine.

En chauffant l'éprouvette on perçoit généralement une odeur de goudron

La solution aqueuse d'ammoniac qu'on appelle encore ammoniaque liquide, alcali volatil, jouit de propriétés basiques très énergiques.

On attribue cette basicité à la présence, dans la solution, de l'oxyde hydraté.

$$Az\ H^4,OH$$

En effet une solution saturée de densité 0, 87 refroidie à — 40° dépose des cristaux aciculaires allongés, répondant à la formule

$$Az\ H^4,\ OH + H^2O$$

Ce corps se dédouble avec la plus grande facilité en eau et en ammoniac.

Pharmacologie. — L'ammoniaque liquide est irritante ou caustique, suivant sa concentration et suivant son mode d'emploi. Lorsqu'elle est saturée elle produit rapidement la vésication, soit qu'on l'emploie pure (vésicatoire ammoniacal), ou à l'état de savon (pommade de Gondret). Plus étendue elle n'est que rubéfiante, c'est ainsi qu'elle agit dans l'eau sédative, le liniment ammoniacal, le baume opodeldoch.

Elle est très employée à l'extérieur contre les suites des piqûres d'insectes.

A l'intérieur on l'administre à la dose de quelques gouttes dans un verre d'eau pour dissiper l'ivresse, les vétérinaires l'emploient de la même façon pour combattre le météorisme des bestiaux.

Dans les arts, l'ammoniaque liquide sert à la préparation de certaines matières colorantes, à la fabrication de la glace au moyen de l'apppareil Carré. Enfin, depuis quelques années on

l'emploie avec le sulfate de cuivre à la préparation de l'eau céleste, usitée dans le traitement des vignes.

CHAPITRE II

FABRICATION INDUSTRIELLE DES SELS AMMONIACAUX

I. — AU MOYEN DES EAUX VANNES

L'urine de l'homme est devenue la principale source des sels ammoniacaux.

Ce liquide contient en dissolution des sels tels que chlorures, phosphates, etc... et aussi un produit azoté, l'urée, terme ultime de l'oxydation des matières organiques dans l'économie. Un adulte produit dans les 24 heures une quantité d'urée variant entre 22 et 37 grammes.

Au moment de l'émission, l'urine est limpide ; abandonnée à elle-même elle devient louche à cause d'un dépôt de mucus et de phosphates qui ne tarde pas à s'y former, puis elle s'acidifie, devient plus foncée et laisse déposer de l'acide urique.

Au bout d'environ 24 heures elle devient fortement alcaline, en même temps qu'il se dépose des phosphates, des oxalates terreux, et de l'urate d'ammoniaque. L'urée a fixé deux molécules d'eau et s'est transformée en carbonate d'ammoniaque.

$$CO \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} + 2H^2O = CO^3 (AzH^4)^2.$$

Cette transformation est due, d'après Van Tieghem, à une sorte de fermentation déterminée par un organisme très petit,

espèce de granulations en chapelets. On peut, en stérilisant l'urine par le procédé Pasteur, la préserver de toute fermentation.

Les vidanges sont déposées telles qu'on les retire des fosses dans de grands réservoirs où elles se clarifient. Les matières solides dé posées seront plus tard séchées et converties en poudrette, le liquide est au contraire aspiré par des pompes et transporté dans d'autres cuves.

La fermentation est complète au bout de trois semaines environ. Outre le carbonate, il s'est produit du sulfhydrate, du sulfate d'ammoniac et phosphate ammoniaco-magnésien.

Par un autre procédé on traite directement le *tout venant* par de la chaux qui agit non-seulement en déplaçant l'ammoniaque, mais qui facilite encore la clarification en coagulant les matières albuminoïdes, le dépôt devenant plus compact on peut aisément décanter le liquide.

M. Kuentz emploie, à la place de la chaux, un liquide résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de bauxite, de phosphate de chaux naturel et d'oxyde de fer. Ce réactif a l'avantage d'enrichir l'engrais des matières utiles qu'il contient.

Les liqueurs, une fois limpides, sont envoyées dans de grandes chaudières où circulent des tuyaux en plomb servant de conduites à de la vapeur d'eau surchauffée ; les gaz distillent avec de la vapeur d'eau et sont reçus dans des bacs en bois doublés de plomb où ils barbottent dans l'acide sulfurique ; il se forme du sulfate d'ammoniaque en solution peu concentrée, mais que l'on rapprochera par l'évaporation.

Par ce système le plus anciennement employé, le rendement n'était que d'environ 9 kilogr. de sulfate par mètre cube d'eaux vannes traitées.

Divers perfectionnements furent apportés au procédé primitif; ils ont pour but de simplifier la main-d'œuvre en utilisant

toute la chaleur produite par la condensation de l'ammoniaque, soit pour dessécher les tourteaux de poudrette, soit pour élever la température des eaux à traiter.

L'hygiène publique réclamait aussi la destruction des gaz infects qui au début rendaient inhabitable le voisinage des fabriques de sels ammoniacaux; l'appareil Lair réalisa le premier cet énorme avantage.

Mais, comme on l'a pu voir, la simple distillation ne suffisait pas à retirer des *eaux vannes* toute l'ammoniaque qu'elles contiennent ; en y mélangeant de la chaux dans la proportion de quatre à six kilog. par mètre cube, on obtient jusqu'à treize kilog. de sulfate; soit 95 °/₀ de l'ammoniaque contenue dans les *eaux vannes*.

M. Mallet imagina un appareil qui permet d'obtenir la totalité de l'ammoniaque en très peu de temps, et, grâce aux modifications apportées par M. Lecauchez, il suffit d'une demi-heure pour épuiser complètement les *eaux vannes* de leurs produits ammoniacaux.

II. — Par la distillation de la houille

Nous avons vu qu'il se forme de grandes quantité d'ammoniac dans la combustion des carbures azotés et surtout dans celle de la houille. On peut donc utiliser les eaux de lavage du gaz d'éclairage. Mais outre les sels ammoniacaux qui y sont dissous, ces eaux de lavage tiennent aussi en suspension des goudrons. Ces goudrons renferment divers carbures plus ou moins volatils, tels que la benzine, le phénol, l'anthracène, la naphtaline et dont il est difficile de séparer l'ammoniac.

On commence par laisser déposer et décanter avec soin les eaux provenant du *barillet* et du *jeu d'orgues*. Comme pour

les *eaux vannes*, la liqueur limpide est soumise à la distillation, en contact avec de la chaux qui décompose tous les sels ammoniacaux, le gaz ammoniac se rend dans des condenseurs où il se dissout, soit dans l'eau, soit dans l'acide sulfurique, les carbures qui l'accompagnent, continuent par un tuyau dont l'extrémité est ouverte au dessus du liquide et sont détruits dans des tubes chauffés au rouge.

Dans certains pays où l'on emploie à la production du gaz d'éclairage des tourbes plus ou moins impures, on utilise de même les produits de condensation du gaz. Mais ces matières contiennent plus de goudron que lorsqu'il s'agit de la houille. Aussi, la purification de l'ammoniac est-elle encore plus difficile.

III. — PAR LA DISTILLATION DES OS.

On râcle d'abord les os, pour les séparer des restes de muscles qui y adhèrent, puis par une longue ébullition dans l'eau, on les débarrasse de leur matière grasse; au moyen de cylindres cannelés, ils sont ensuite réduits en petits fragments. C'est sous cette forme qu'on les introduit dans de grandes cornues en terre réfractaire, surmontées d'autant de têtes en fonte émergeant du fourneau, et pourvues de tubulures latérales qui donneront passage aux vapeurs.

Celles-ci se rendent dans un barillet où elles sont en grande partie condensées. A la sortie du barillet, les produits non condensés passent dans un réfrigérant en fer, refroidi extérieurement, c'est là que s'achève la dissolution des vapeurs.

Les liquides provenant du barillet et du réfrigérant réunis, ne tardent pas à se séparer en deux couches, l'une plus légère,

c'est l'huile animale de Dippel, renfermant des bases pyridiques sans application, l'autre aqueuse, contenant plus ou moins de carbonate d'ammonium.

C'est en chauffant ces dernières liqueurs avec de la chaux, que dans la plupart des fabriques de noir animal, on obtient de grandes quantités d'ammoniaque.

Le rendement est ordinairement de 6 à 7 kilog. de sulfate d'ammonium par quintal d'os employés.

IV. — AU MOYEN DES DÉCHETS AZOTÉS.

Les déchets de cuir, d'éponges, de plumes, de laines, servent aussi dans l'industrie à produire les sels ammoniacaux.

Le procédé qu'on emploie, n'est qu'une application du dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque au moyen de la chaux sodée.

Les matières dont nous venons de parler, sont d'abord dissociées dans une solution de soude au dixième à une douce chaleur, on obtient ainsi tantôt une simple désagrégation, tantôt une dissolution.

Le liquide plus ou moins épais, résultant de cette opération est mélangé à de la chaux de façon à obtenir une masse solide, qu'on introduit dans des cornues en fonte; on les porte au rouge; les vapeurs ammoniacales qui se dégagent, sont directement reçues dans l'acide sulfurique.

V. — AU MOYEN DES VINASSES DE BETTERAVES.

On fabrique aussi l'ammoniaque par la calcination en vases lcos des vinasses de betteraves.

Le produit de condensation, résultant de la calcination des vinasses de betteraves, est un liquide huileux qui contient en dissolution de l'ammoniaque et des méthylamines à l'état de carbonate, de cyanure, de chlorure et de sulfure.

En traitant ce mélange par l'acide chlorhydrique, on obtient du chlorure d'ammonium qui, étant moins soluble, cristallise le premier.

CHAPITRE III

SELS AMMONIACAUX

Chlorure d'Ammonium

AzH^4Cl

Ce corps a été de tous les composés ammoniacaux le plus anciennement connu.

Le Salmiac, comme on l'appelait, s'obtenait par distillation des suies de fiente de chameau ; on le retirait surtout de l'Egypte et de l'Inde.

A l'état naturel on le rencontre en masses sublimées dans des crevasses volcaniques et autour des houillères enflammées. En Bucharie, on a découvert le sel ammoniac sous forme de masses fibreuses composées de cristaux octaédriques.

On l'obtient facilement, dans l'industrie, en saturant par l'acide chlorhydrique, les eaux ammoniacales de diverses provenances, mais plus souvent en décomposant le sulfate d'ammonium par le chlorure de sodium.

$$SO^3\,(AzH^4)^2 + 2NaCl = SO^4Na^2 + 2\,(AzH^4Cl)$$

le sulfate de sodium, moins soluble, se dépose le premier.

On peut aussi faire agir le chlorure de calcium sur le carbonate d'ammonium.

$$CO^3(AzH^4)^2 + CaCl^2 = CO^3Ca + 2(AzH^4Cl)$$

Le sel ammoniac est souvent coloré par des impuretés ; dans l'industrie on le préfère même ainsi, de sorte qu'au moment où, pour le purifier, on le sublime dans des pots en grès, on y mélange des matières organiques qui distillent en même temps et lui communiquent une teinte grisâtre.

Pour les usages pharmaceutiques, on doit le purifier par des cristallisations répétées ; quand il est pur, il doit être complètement incolore et volatil.

Propriétés. — C'est alors un corps blanc inodore, d'une saveur piquante et amère ; il cristallise en octaèdres, en cubes, ou plus souvent en longues aiguilles groupées comme les barbes d'une plume ; il est soluble dans son poids d'eau bouillante et dans 8 parties d'alcool. Sa densité est de 1,45.

Usages. — On l'emploie dans l'industrie des toiles peintes et aussi pour la soudure des métaux. L'union de deux métaux ne peut avoir lieu que si leur surface est parfaitement décapée. Si l'on saupoudre les surfaces à souder, de chlorure d'ammonium, les oxydes sont changés en chlorures; ceux-ci, sous l'influence de la chaleur, se volatilisent et laissent absolument nette la surface métallique.

En médecine on l'emploie à l'intérieur comme stimulant. Son action physiologique est celle d'un oxydant; le sang mis en contact avec lui devient rutilant et ne se coagule pas, cependant il ne paraît pas se décomposer en traversant l'organisme. Il n'est guère plus employé que dans le vin anti-

scorbutique ; à l'extérieur on le prescrit en lotions ou associé à un corps gras, il paraît jouir de propriétés résolutives.

Bromure d'Ammonium

AzH^4Br.

Préparation. — On obtient aisément le bromure d'ammonium, en versant peu à peu du brôme pur dans une solution aqueuse d'ammoniaque ; le mélange est agité continuellement, on s'arrête lorsque la moindre quantité de brôme ajoutée, détermine une coloration jaunâtre. On fait alors disparaître cette coloration au moyen de quelques gouttes d'ammoniaque, puis on concentre pour faire cristalliser.

Propriétés. — Le bromure d'ammonium cristallise en longs prismes très solubles dans l'eau, beaucoup moins solubles dans l'alcool.

L'air le jaunit en le décomposant ; de même, dans une solution ancienne, du brôme est mis en liberté, en même temps qu'il se forme un peu d'acide bromhydrique.

Pharmacologie. — Le bromure d'ammonium est un calmant analogue au bromure de potassium ; d'après Gibb son action est plus rapide mais plus fugace que celle de ce dernier. Il diminue le poids du corps en favorisant la résorption de la graisse et amoindrit aussi la sensibilité des muqueuses.

Iodure d'ammonium

AzH^4I

Préparation. — On décompose, au moyen du carbonate

ou du chlorure d'ammonium, une solution d'Iodure de fer obtenue en mettant en contact de l'Iode et du fer en présence de l'eau. Il se produit du carbonate de fer insoluble et l'Iodure d'ammonium reste en solution. Pour l'obtenir cristallisé il suffit d'évaporer la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Si l'on veut obtenir le sel complètement incolore, il est bon d'ajouter quelques gouttes d'ammoniaque au moment où la cristallisation commence.

On prépare aussi l'Iodure d'ammonium en ajoutant à une solution d'Iode dans l'alcool, du sulfure d'ammonium jusqu'à ce que la liqueur soit devenue laiteuse et incolore; après filtration on peut faire cristalliser.

Propriétés. — L'Iodure d'ammonium est blanc quand il est pur ; il cristallise en cubes déliquescents d'une saveur désagréable. Il se sublime sans altération dans une atmosphère exempte d'oxygène, mais quand on opère au contact de l'air, il se décompose en partie, l'ammoniac se dégage et le sublimé est coloré en jaune par suite de la mise en liberté d'une certaine quantité d'Iode.

La solution dans l'eau se colore promptement au contact de l'air, ce fait est facilement explicable par l'action de l'acide carbonique de l'air qui met l'Iode en liberté.

Pharmacologie. — L'Iodure d'ammonium est un médicament très actif, à cause de la facilité avec laquelle il est décomposé par les acides même les plus faibles; il s'élimine rapidement et au bout de très peu de temps l'Iode se retrouve dans les sécrétions cutanées, dans les larmes, mais surtout dans les urines.

Les physiologistes ne sont pas d'accord sur son action ; pour les uns il est dénutritif, tandis que pour d'autres au

contraire il diminue la sécrétion de l'urée. C'est cette dernière opinion, émise par Rabuteau, qui doit prévaloir.

De ces considérations il résulte que l'Iodure d'ammonium peut être employé dans les cas où sont indiqués les iodures alcalins, mais à des doses moins élevées.

Sulfures d'ammonium

On connaît plusieurs sulfures d'ammonium ; nous allons passer successivement en revue les plus importants :

1° *Sulfhydrate d'ammonium*

AzH^4, HS

Préparation. — Le sulfhydrate d'ammonium se prépare en faisant passer un courant de H^2S, dans une solution d'ammoniaque de densité 0, 96, il faut avoir soin d'opérer à l'abri de l'air qui jaunirait la solution.

Le sel solide s'obtient par la combinaison directe de volumes égaux de H^2S et de AzH^3 ; la réaction a lieu à la température ordinaire et le sel se forme quelle que soit du reste la proportion des gaz mis en présence.

Propriétés. — A l'état solide, le sulfhydrate d'ammonium est cristallisé en aiguilles ou en feuillets incolores très volatils, sa solution dans l'eau est aussi incolore ou très légèrement ambrée.

Usages. — Ce sel n'a reçu aucune application pharmaceutique, mais sa solution forme l'un des réactifs les plus employés dans les laboratoires. Pour être propre aux opéra-

tions analytiques ordinaires, elle doit présenter les caractères suivants :

Traitée par HCl, elle dégage abondamment de l'hydrogène sulfuré, mais ne doit former qu'un très léger précipité de soufre ; évaporée à sec, elle ne doit laisser aucun résidu, elle ne doit précipiter ni le sulfate de magnésie, ni le chlorure de calcium.

2° *Monosulfure d'ammonium.*

$(AzH^4)^2S$

Préparation. — Pour obtenir une solution de monosulfure d'ammonium, on sature le gaz sulfhydrique par de l'ammoniaque liquide, puis on ajoute une quantité d'ammoniaque égale à celle qui a été saturée. Il se forme d'abord du sulfhydrate d'ammonium AzH^4,HS, qui, par l'addition d'ammoniaque se convertit en sulfure $(AzH^4)^2S$.

On obtient le monosulfure d'ammonium à l'état solide, par l'union directe du gaz sulfhydrique sec, et du gaz ammoniac à la température de — 18°.

Propriétés. — Le monosulfure d'ammonium se présente sous la forme de cristaux incolores et brillants ; à la température ordinaire il perd de l'ammoniaque et se change en sulfhydrate.

Très soluble dans l'eau, d'une odeur piquante, il constitue la plus grande partie des gaz méphitiques connus sous le nom vulgaire de *plomb* des vidangeurs.

3° *Polysulfure d'ammonium*

Ces sels en tout comparables aux polysulfures de potas-

sium n'ont reçu aucune application, ils sont au nombre de quatre :

Bisulfure.	$S^2 (Az H^4)^2$
Tétrasulfure..	$S^4 (Az H^4)^2$
Pentasulfure..	$S^5 (Az H^4)^2$
Heptasulfure.	$S^7 (Az H^4)^2$

On obtient le bisulfure, en volumineux cristaux jaunes, en faisant passer des vapeurs de soufre et de sel ammoniac à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge et en conduisant les produits formés dans un récipient bien refroidi. Ce sel est déliquescent (*Troost*).

Pour avoir la solution on emploie ordinairement un procédé indiqué par Frésénius :

On ajoute à la solution de monosulfure de sodium, un poids de soufre égal à celui qu'elle renferme à l'état de monosulfure. Le soufre très divisé est mis à digérer à la température de 40°. Au bout de quelque temps on obtient une solution de bisulfure d'ammonium parfaitement limpide et colorée en rouge orangé.

Cette solution constitue la plus grande partie de la *liqueur fumante de Boyle*, liquide jaune, de consistance oléagineuse que l'on prépare en distillant un mélange de 1 partie de sel ammoniac avec 1 partie de chaux et 2/3 partie de soufre.

AZOTATE D'AMMONIUM

$AzO^3 (Az H^4)$

Préparation. — On prépare l'azotate d'ammonium en saturant de l'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau par de l'ammoniaque en léger excès: on s'assure que la

saturation est complète en trempant dans la solution une baguette de verre qu'on porte ensuite sur un papier rouge de tournesol, le papier doit légèrement virer au bleu ; il suffit alors de concentrer la liqueur pour voir le sel cristalliser.

On l'obtient aussi par double décomposition au moyen de sulfate d'ammonium et de l'azotate de potassium.

Propriétés. — Ce sel cristallise en longues aiguilles fines cannelées ou en prismes hexagonaux. Il est doué d'une saveur piquante.

Les cristaux incolores, inodores d'azotate d'ammonium sont déliquescents ; l'eau en dissout la moitié de son poids à 18° et une plus grande quantité à l'ébullition ; complètement insoluble dans l'alcool, l'azotate d'ammonium chauffé vers 200° ne tarde pas à fondre ; entre 230° et 250° il se décompose en eau et en protoxyde d'azote.

$$Az\,O^3.Az\,H^4 = Az^2\,O + 2\,H^2\,O$$

Une température plus élevée le réduit en azote, bioxyde d'azote, hypoazotide et ammoniaque.

Il brûle quand on le projette sur des charbons incandescents et active la combustion des matières organiques.

Usages. — La dissolution d'azotate d'ammonium dans l'eau produit un abaissement de température considérable : à parties égales, en partant de la temperature initiale de + 10° le mélange ne marque que — 15°.

Cette propriété a été utilisée pour la production de petites quantités de glace, et ce mode opératoire est d'autant plus avantageux qu'il suffit d'évaporer la solution pour régénérer le sel.

Le principal usage de l'azotate d'ammonium est son emploi

dans les laboratoires à la production du protoxyde d'azote.

En médecine on l'a recommandé pour ses propriétés diurétiques; il est à peu près inusité.

AZOTITE D'AMMONIUM

$$Az\,O^2.\,Az\,H^4$$

Préparation. — L'azotite d'ammonium s'obtient en traitant l'azotite de plomb par le sulfate d'ammonium.

Propriétés. — C'est un sel blanc, cristallisé en aiguilles confuses très solubles dans l'eau.

A la moindre élévation de température, l'azotite d'ammonium se dédouble en azote et en eau.

$$Az\,O^2.\,Az\,H^4 = 2\,Az + 2\,H^2\,O$$

Aussi sert-il dans les laboratoires à préparer l'azote ; outre cet usage il n'a reçu aucune application.

SULFATE D'AMMONIUM

$$SO^4\,(Az\,H^4)^2$$

Préparation. — Nous avons vu que dans l'industrie le gaz ammoniac, quelle que soit sa provenance, était ordinairement reçu dans l'acide sulfurique et qu'il se formait ainsi des quantités de sulfate d'ammonium considérables ; on peut aussi le préparer en traitant les eaux ammoniacales qui renferment surtout du bi-carbonate d'ammonium, par du sulfate de calcium grossièrement pulvérisé. Après quelques heures de con-

tact les liqueurs sont concentrées et abandonnées à la cristallisation.

Le sulfate de calcium en présence du bi-carbonate d'ammonium a donné lieu a la réaction suivante :

$$2CO^3(AzH^4)H + SO^4Ca = SO^4(AzH^4)^2 + CO^3Ca + CO^2 + H^2O$$

Les cristaux, ainsi obtenus, sont généralement souillés de matières organiques et partant plus ou moins colorés ; pour les purifier il suffit de les soumettre à un grillage à l'air et de faire cristalliser de nouveau.

Propriétés. — Le sulfate d'ammonium est un sel incolore d'une saveur vive et piquante ; il cristallise en prismes à six faces terminés par des pyramides appartenant au type orthorhombique, inaltérables à l'air, à la température ordinaire.

Il se dissout dans son poids d'eau bouillante et dans deux fois son poids d'eau froide. Soumis à l'action de la chaleur il commence à fondre à 180° ; vers 280°, il se décompose en donnant de l'ammoniac et du bisulfate d'ammonium, qui se détruit à son tour pour donner de l'azote, de l'eau et du bisulfure d'ammonium.

Au rouge il est séparé en ses éléments :

$$SO^4(AzH^4)^2 = S + 2Az + 4H^2O.$$

Usages. — Le sulfate d'ammonium est, de tous les sels ammoniacaux, celui que l'industrie fournit à meilleur marché, aussi est-il employé à la fabrication des autres sels tels que azotate, chlorure d'ammonium ; la production de l'alun ammoniacal en absorbe de grandes quantités, mais c'est surtout à l'état impur que l'agriculture l'emploie en masses pour amender les terres.

On connaît le bisulfate d'ammonium $SO^4.AzH^4.H$; sa saveur est acre et acide, il absorbe l'humidité de l'air et se dissout dans poids égal d'eau (inusité).

SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM

Alun d'ammoniaque

$$SO^4Al^2 + SO^4(AzH^4)^2 + 24H^2O.$$

Préparation. — En mélangeant en proportions convenables une solution de sulfate d'alumine avec une solution de sulfate ammonaque on obtient l'alun ammoniacal qui se sépare cristallisé ; pour le purifier, on le dissout à chaud dans très peu d'eau, on essore la masse cristalline, puis lorsque le sel est suffisamment blanc on détermine une cristallisation lente dans la solution chaude et concentrée.

Propriétés. — L'alun ammoniacal cristallise, lorsque la solution est alcaline, dans le système cubique ; au contraire quand la solution est légèrement acide les cristaux présentent les facettes de l'octaèdre très développées.

Ces deux formes sont isomorphes avec les deux cristallisations de l'alun de potassium.

Il est astringent et désagréable au goût, très soluble dans l'eau, même à froid.

Usages. — L'alun d'ammoniaque est très employé dans la teinture et aussi dans le tannage des peaux, il n'a reçu aucune application en pharmacie.

Sulfate de cuivre ammoniacal

$SO^4Cu.\ 4\ AzH^3.\ H^2O$

Préparation. — On pulvérise finement le sulfate de cuivre, on le place dans un vase de verre, et on y ajoute de l'ammoniaque jusqu'à dissolution complète. On verse alors sur la liqueur un volume égal d'alcool à 90°, en ayant soin de ne pas mélanger les deux liquides, puis on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures dans un lieu tranquille.

L'alcool se diffuse dans la solution de sulfate de cuivre ammoniacal et diminue la solubilité du sel dans l'eau. Le sulfate de cuivre ammoniacal se dépose lentement en cristaux volumineux qu'on sèche rapidement dans du papier buvard avant de les enfermer dans des flacons bien bouchés.

Propriétés. — Le sulfate de cuivre ammoniacal cristallise en longues aiguilles bleues transparentes, dérivées du prisme rhomboïdal droit, très solubles dans l'eau légèrement acidulée.

Au contact de l'air, ou dissous dans une grande quantité d'eau, il perd de l'ammoniaque.

Usages. — Le sulfate de cuivre ammoniacal est un excitant énergique employé dans le traitement de la chorée et de l'épilepsie. A l'intérieur on s'en sert pour panser les ulcères, ou bien sous forme de collyre pour détruire les taches de la cornée.

Carbonates d'ammonium

On connaît trois carbonates d'ammonium différents :

1° *Le carbonate neutre*

$CO^3 (AzH^4)^2$

Ce sel n'avait pu jusqu'à ces derniers temps être isolé à l'état solide. Pour l'obtenir cristallisé, on fait digérer pendant quelques jours le carbonate commercial, avec une solution d'ammoniaque dans un vase fermé, le mélange est refroidi et saturé par un courant de gaz ammoniac ; on ajoute une nouvelle quantité de carbonate commercial en chauffant légèrement pour le dissoudre.

Par refroidissement le carbonate neutre cristallise.

On peut aussi l'obtenir en dissolvant le carbonate commercial dans de l'ammoniaque liquide concentrée ; par une rapide évaporation de l'ammoniaque, le sel neutre se sépare. En combinant directement 2 volumes d'AzH^3 avec 3 volumes CO^2, on a pu le préparer dans les laboratoires.

Propriétés. — Cristallisé en prismes volumineux, le carbonate neutre d'ammonium est très soluble dans l'eau qui en dissout son propre poids à 15°. La solution ne tarde pas à se transformer en sesqui-carbonate et en bi-carbonate en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque.

Exposé à l'air, il perd aussi de l'ammoniaque pour se transformer en sel acide.

Ce sel n'a reçu aucune application.

2° *Bi-carbonate d'ammonium*

$CO^3.(AzH^4).H$

Préparation. — On l'obtient en faisant passer un courant d'anhydride carbonique, soit dans une solution de sesqui-carbonate commercial, soit dans de l'ammoniaque liquide concentrée.

Propriétés. — Il cristallise en prismes larges appartenant au système orthorhombique.

Ce sel n'est pas, contrairement à ce que nous avons vu jusqu'ici, isomorphe avec son correspondant du potassium ; M. Ste-Claire Deville pense que cette forme cristalline du carbonate acide d'ammonium correspond à un cas de dimorphisme non encore observé du bi-carbonate de potassium.

Il est soluble à froid dans huit parties d'eau, insoluble dans l'alcool.

De tous les carbonates ammoniacaux c'est le plus stable ; cependant au contact de l'air ses cristaux deviennent opaques pendant qu'il se dégage de l'ammoniaque.

Usages. — Le procédé Solvay, pour la fabrication de la soude dite à l'ammoniaque, emploie des quantités considérables de bi-carbonate d'ammonium.

3° *Sesqui-carbonate d'ammonium*

$(CO^3)^3(AzH^4)^4H^2 + 2\,H^2O$

Préparation. — Pour obtenir le sesqui-carbonate d'ammo

nium, on décompose le chlorure ou le sulfate d'ammonium par le carbonate de chaux. On pulvérise les deux sels et on chauffe modérément leur mélange dans une cornue de grès communiquant avec un récipient refroidi, il se forme du sesqui-carbonate d'ammonium, de l'eau et du chlorure de calcium.

Propriétés. — Le sesqui-carbonate ammonique est blancs fortement alcalin, soluble dans 4 parties d'eau, froide.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux droits, hydratés, très volatils, d'une odeur ammoniacale irritante et d'une saveur piquante et caustique ; quand on le dissout dans très peu d'eau, il se dédouble en carbonate neutre et en bi-carbonate qui cristallise.

$$(CO^3)^3(Az\ H^4)^4H^2 = CO^3\ (Az\ H^4)^2 \times 2\ CO^3\ (Az\ H^4)\ H$$

Exposés à l'air, les cristaux de sesqui-carbonate se couvrent d'une poussière blanche ; par perte d'eau et d'ammoniaque il s'est formé du bi-carbonate.

Usages. — Le sesqui-carbonate d'ammonium est employé pour rendre plus légère la pâte des pains de luxe et des pâtisseries.

C'est un des médicaments le plus anciennement connus ; à l'intérieur il est alcalin et stimulant ; si on en prend des doses élevées, il devient émétique.

Depuis très longtemps on employait des produits complexes chargés de carbonate d'ammonium empyreumatique et fournis par la distillation de matières animales : soie crue, corne de cerf, etc... Le dernier Codex a supprimé l'usage de ces médicaments.

Phosphates d'Ammonium

On connaît plusieurs phosphates d'ammonium:

1°	le phosphate saturé	$Ph(AzH^4)^3O^4$
2°	» neutre	$Ph(AzH^4)^2H.O^4$
3°	» acide	$PhAzH^4)H^2O^4$
4°	le pyrophosphate	$Ph^2O^7AzH^4$
5°	le métaphosphate	$PhAzH^4O^3$

Nous ne parlerons que du phosphate neutre ; c'est pour ainsi dire le seul qui soit important, il sert à la préparation de tous les autres.

Phosphate neutre d'Ammonium

$$Ph(AzH^4)^2H.O^4$$

Préparation. — On l'obtient en saturant au moyen du carbonate d'ammonium en excès, le phosphate acide de chaux obtenu en traitant les cendres d'os par l'acide sulfurique.

La solution de phosphate neutre d'ammonium séparée par filtration du phosphate neutre de chaux, puis concentrée, ne tarde pas à laisser déposer des cristaux.

Propriétés. — Le phosphate neutre d'ammonium cristallise dans le système du prisme oblique à base rhombe. Les cristaux perdent de l'ammoniaque au contact de l'air; ils se dissolvent dans quatre fois leur poids d'eau froide.

Usages. — Le phosphate d'ammonium est employé pour neutraliser l'acidité des sirops dans la fabrication du sucre.

Phosphate double d'ammonium et de sodium

$$PhO^4AzH^4NaH.$$

Préparation.— Le phosphate double d'ammonium et de sodium appelé dans les laboratoires *sel de phosphore*, s'obtient en dissolvant dans l'eau chaude 5 parties de phosphate de soude ordinaire et 2 parties de phosphate ammonique ; par refroidissement, la solution cristallise.

Propriétés. — Ce sel se présente sous la forme de gros prismes clinorhombiques, d'une saveur fraîche et salée. Très soluble dans l'eau, il s'effleurit à l'air en perdant de l'eau et de l'ammoniaque sous l'influence de la chaleur, il fond très facilement, perd son eau de cristallisation et son ammoniaque, et finalement se transforme en métaphosphate de sodium.

Usages. — Le sel de phosphore est employé dans l'analyse au chalumeau pour obtenir une perle qui sera diversement colorée selon l'oxyde métallique qu'on y aura incorporé.

Phosphate ammoniaco-magnésien

$$PhO^4Mg\,AzH^4 + 6H^2O.$$

Ce sel se forme lorsqu'on met en présence de l'acide phosphorique, de l'ammoniaque et du sel soluble de magnésie.

Dans l'économie, l'ammoniaque qui se forme sous diverses influences, se combine avec le phosphate de magnésium pour donner lieu à la production de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce sel se dépose dans les urines alcalines sous la

forme de petites paillettes; il constitue aussi quelquefois en tout ou en partie des calculs urinaires assez volumineux.

Propriétés.— Le phosphate ammoniaco-magnésien affecte la forme de petits cristaux prismatiques dans lesquels les extrémités d'une même arête sont taillées obliquement en forme de couvercle de cercueil ; les cristaux presque insolubles dans l'eau bouillante disparaissent sous l'influence des acides les plus faibles.

Usages. — C'est sur la formation du phosphate ammoniaco-magnésien qu'est basé un mode de dosage de l'acide phosphorique.

CHAPITRE IV

I. — Caractères des sels d'ammonium

Les sels ammoniacaux sont presque tous solubles dans l'eau ; ils donnent :

Par l'acide tartrique, un précipité blanc, qui chauffé au rouge, laisse un résidu de charbon et de carbonate de soude ;

Par le sulfate d'alumine, un précipité d'alun ;

Par le chlorure de platine, un précipité jaune, qui porté au rouge laisse un résidu de platine métallique ;

Par le réactif de Nessler, on a un précipité brun. Ce réactif se prépare en dissolvant jusqu'à refus de l'iodure mercurique

dans une solution d'iodure de potassium, et ajoutant au mélange une solution de potasse caustique.

Chauffés avec un peu de chaux, les sels ammoniacaux dégagent de l'ammoniac reconnaissable à son odeur et à son action sur les papiers réactifs.

Sous son influence :

Le papier bleu de Tournesol rougit ;
Le papier de Curcuma, se teint en brun ;
Le papier de Campêche, devient violet.

On prépare de la façon suivante, un papier très sensible aux moindres vapeurs ammoniacales :

Un peu de fuschine étant dissoute dans l'eau, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu jusqu'à coloration jaune d'or, on en imprègne du papier à filtrer que l'on déssèche. Ce papier sous l'influence du gaz ammoniac prend une teinte rouge carmin.

M. Lex a découvert que les liquides ne renfermant que des traces d'ammoniaque se colorent en vert lorsqu'on les traite par l'acide phénique et le chlorure de chaux.

II. — Toxicologie de l'ammoniaque

L'action de l'ammoniaque et de son carbonate ressemble beaucoup à celle des alcalis fixes.

Les liquides de l'estomac présentent une réaction alcaline ; on constate une inflammation des muqueuses pouvant aller jusqu'à leur perforation, une coloration plus claire et une grande diffluence du sang ; sa matière colorante est profondément modifiée, l'hémoglobine oxydée devient d'abord jaune

puis jaune-brunâtre, et enfin vert-brunâtre, les raies d'absorptions disparaissent peu à peu.

Pour rechercher le poison, les matières doivent être distillées avec de l'eau ; le liquide volatil est neutralisé par de l'acide sulfurique et évaporé à siccité.

Le résidu introduit dans un petit ballon est décomposé par une solution étendue de soude, et le gaz qui se dégage caractérisé par les réactifs indiqués au paragraphe précédent.

III. DOSAGE DE L'AMMONIAQUE

1° Un procédé de dosage est fondé sur la volatilité de l'ammoniaque et sur la facilité avec laquelle les alcalis fixes la chassent de ses combinaisons :

Une quantité connue du liquide dont on veut savoir la teneur en ammoniaque est introduite dans un ballon relié par un tube deux fois coudé avec un autre ballon un peu plus grand ; ce tube destiné à amener les vapeurs ammoniacales, doit plonger jusqu'au fond du second ballon ; le bouchon de ce dernier est encore surmonté d'un tube à boule.

On met dans le second ballon un volume connu d'une solution titrée d'acide oxalique, assez pour qu'à la fin de l'opération il y en ait un excès. Le tube contient aussi de cette solution acide.

On ajoute alors à la solution à doser dans le premier ballon un peu de potasse ; en chauffant, celle-ci déplacera l'ammoniaque. Le gaz ammoniac barbotant dans la solution acide la neutralise en partie. Lorsqu'on s'est assuré qu'il ne distille plus d'ammoniac on démonte l'appareil, et par un essai acidimétrique on dose la quantité d'acide restant dans le liquide

réuni du 2me ballon et du tube à boules; par différence on connaît la quantité qui a été saturée et par suite le poids de gaz ammoniac contenu dans la prise d'essai.

2° D'après M. Berthelot l'ammoniaque est difficile à déplacer complètement de ses sels doubles, en particulier lorsqu'il s'agit du chlorure double d'ammonium et de sodium et du phosphate ammoniaco-magnésien, la réaction n'est complète qu'avec de la chaux sodée chauffée au rouge.

Aussi, dans certains cas applique t-on avec avantage au dosage de l'ammoniaque la méthode de Will et Warrentrap.

Le mélange de la substance à analyser avec la chaux sodée se fera dans le tube même au moyen d'une tige en laiton. L'ammoniaque qui se dégage se rend dans un tube à boules contenant une solution d'acide oxalique; lorsque l'opération est achevé, il suffit de déterminer la différence en poids de l'acide contenu à la fin et au commencement de l'opération pour avoir la quantité d'ammoniaque dégagée.

3° *Méthode de Schlœsing*. — Sur une assiette on fixe un cristallisoir, puis on garnit de mercure le fond de l'assiette. On introduit dans le cristallisoir un volume déterminé d'acide sulfurique titré et on suspend sur ses bords au moyen d'un triangle de verre une petite capsule de porcelaine dans laquelle on a placé une prise d'essai, exactement pesée du sel à analyser. Cette prise d'essai ne doit pas contenir assez d'ammoniaque pour saturer la totalité de l'acide sulfurique.

Sur le mercure et à côté du cristallisoir on dispose une bandelette de papier de tournesol rouge, puis on recouvre le tout d'une cloche à douille ; les bords de la cloche plongeant dans le mercure de l'assiette, la fermeture inférieure est hermétique.

La douille est, elle-même, exactement fermée par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous. L'un de ces

trous est traversé par une ampoule à robinet dont l'orifice inférieur arrive immédiatement au dessus de la capsule qui contient la prise d'essai ; par l'autre passe un tube coudé muni aussi d'un robinet. C'est par ce tube qu'on aspire doucement pour faire monter le niveau du mercure dans la cloche.

On a placé dans l'ampoule, de la lessive de soude caustique concentrée. En laissant écouler sur la prise d'essai un excès de cette lessive de soude, l'ammoniac se dégage et se répand dans la cloche, mais il est aussitôt absorbé par l'acide sulfurique.

La réaction est complète quand le papier de tournesol d'abord bleui est redevenu rouge.

On est encore ramené à doser la différence d'acidité de la solution sulfurique.

4° *Par le chlorure de platine.* — En présence des sels ammoniacaux, le bichlorure de platine forme un précipité jaune ; pour doser l'ammoniaque au moyen de ce sel, il suffit de la précipiter en totalité à l'état de chloro-platinate d'ammonium et de peser le précipité.

On utilise pour faciliter la séparation du sel double, sa non solubilité dans l'alcool. C'est aussi avec de l'alcool qu'on lave le chloroplatinate pour le débarrasser du bichlorure qui pourrait y adhérer.

Le précipité est recueilli sur un filtre lavé et séché à l'étuve ; du poids du chloroplatinate d'ammonium, il est facile de déduire celui de l'ammoniaque.

On peut encore, pour vérifier le résultat, chauffer le précipité dans un creuset et peser le résidu de platine métallique.

5° Kappel et Lube utilisent la réaction suivante pour le dosage de l'ammoniaque au moyen d'une liqueur titrée :

Si on ajoute de la potasse caustique à une liqueur renfermant un sel ammoniacal et du sublimé corrosif, il se forme un précipité blanc de chloramidure de mercure, ce n'est que plus tard lorsque toute l'ammoniaque est précipitée que l'oxyde rouge de mercure commence à paraître.

On dissout une partie du composé à essayer dans 600 p. d'eau, on ajoute 12 p. de sublimé et on fait bouillir.

Au moyen d'une burette graduée, on verse dans ce mélange une solution titrée de potasse, contenant 2 gr. pour 10 cent. cubes, jusqu'à ce que le précipité soit devenu rouge.

Chaque centimètre cube de la liqueur employée correspond à 0,02 centigr. d'ammoniac.

6° Mohr dose l'ammoniaque indirectement lorsqu'elle est seule dans un liquide :

Il ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à neutralisation complète, puis évapore à siccité.

Dans le résidu repris par l'eau on dose le chlore au moyen du nitrate d'argent. On en déduit la quantité de chlorure d'ammonium et conséquemment la quantité d'ammoniaque contenue dans la prise d'essai.

FIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Montpellier, le 25 juillet 1887.
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

VU :
Montpellier, le 25 juillet 1887.
Le Directeur,
J.-E. DIACON.

PREPARATIONS

Ammoniaque pure.
Chlorure d'ammonium.
Sulfate d'ammonium.
Sulfocyanate d'ammonium.
Borate d'ammonium.
Benzoate d'ammonium.
Phosphate d'ammonium.
Phosphate double d'ammonium et de sodium.
Chromate d'ammonium.